

Fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C₃ precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis

5

The invention relates to a process for the fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C₃ precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis precursors of
10 acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis in a separation column containing hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity.

Acrylic acid is an important intermediate which is used, for
15 example, in the preparation of polymer dispersions.

Acrylic acid is obtainable, inter alia, by gas-phase partial oxidation of C₃ precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis over solid catalysts at elevated
20 temperatures. The term "C₃ precursors" of acrylic acid covers those chemical compounds which are formally obtainable by reduction of acrylic acid. Known C₃ precursors of acrylic acid are, for example, propane, propene and acrolein. However, compounds such as propionaldehyde or propionic acid are also
25 among the C₃ precursors. Starting from them, the gas-phase partial oxidation with molecular oxygen under heterogeneous catalysis is at least partly an oxidative dehydrogenation.

In the novel gas-phase partial oxidation under heterogeneous
30 catalysis, said C₃ precursors of acrylic acid are as a rule diluted with inert gases, such as nitrogen, CO, CO₂ and/or steam, are passed, in the form of a mixture with molecular oxygen, at elevated temperatures and, if required, superatmospheric pressure, over transition metal mixed oxide catalysts and
35 converted by oxidation into an acrylic acid-containing product gas mixture.

DE-A 19740252, DE-A 19740253, DE-A 19833049, DE-A 19814375, DE-A 19814421 and DE-A 19814449 disclose that the basic separation of
40 the acrylic acid contained in the product gas mixture from acrylic acid-containing product gas mixtures of gas-phase partial oxidations of C₃ precursors of acrylic acid under heterogeneous catalysis is possible by subjecting the product gas mixture, if necessary after direct and/or indirect prior cooling, to a
45 fractional condensation while sending into itself in a separation column provided with baffles having separation activity, and removing the acrylic acid as crude acrylic acid via a side

24

take-off of the separation column. The term crude acrylic acid expresses the fact that the acrylic acid removed via the side take-off is not a pure product but a mixture which also contains typical byproducts of the gas-phase oxidation (e.g. water, lower aldehydes, acetic acid, propionic acid, etc.) in addition to acrylic acid (as a rule $\geq 95\%$ of the weight of the mixture).

Compared with the other known processes for the basic separation of a crude acrylic acid from the product gas mixtures of gas-phase partial oxidations of C_3 precursors of acrylic acid under heterogeneous catalysis, which are usually carried out by taking up the acrylic acid in a suitable absorbent and then removing the absorbent by distillative separation methods, the typical feature of the fractional condensation method outlined above is that undesired polymer formation occurs to a lesser extent on addition of polymerization inhibitors.

The abovementioned prior art publications recommend in particular stacked packings, dumped packings and/or trays, preferably bubble trays, sieve trays, valve trays and/or dual-flow trays, as baffles having separation activity in the separation columns to be used for the fractional condensation of the product gas mixture of the gas-phase partial oxidation of C_3 precursors of acrylic acid under heterogeneous catalysis. In the exemplary embodiments, the only separation columns used are those which contain either only bubble trays (hydraulically sealed cross-flow trays) or only dual-flow trays as baffles having separation activity. The disadvantage of the prior art recommendations is that stacked packings and dumped packings, on the one hand, promote polymer formation and, on the other hand, rapidly lose their permeability when undesired polymer formation occurs. Another disadvantage, when dual-flow trays are used alone as baffles having separation activity, is that the separation efficiency of the column is not completely satisfactory. When bubble trays are used alone, the separation column loses its permeability as a result of polymer formation even after operating times which are not completely satisfactory.

It is an object of the present invention to provide a process for the fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C_3 precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis in a separation column containing hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity, which process reduces the disadvantages of said prior art processes.

We have found that this object is achieved by a process for the fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C_3 precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis in a separation column containing hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity, wherein the separation column used is one which contains, from bottom to top, first dual-flow trays and then hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity.

10

In this document, dual-flow trays are understood as meaning trays having simple passages (holes, slots, etc.). The gas ascending in the column and the reflux liquid descending in the column pass through the same passages while flowing in opposite directions.

15 The cross section of the passages is adapted to the loading of the column in a manner known per se. If it is too small, the ascending gas flows through the passages at such a high velocity that the reflux liquid descending in the column is entrained essentially without any separation effect. If the cross section
20 of the passages is too large, ascending gas and descending reflux pass by one another essentially without exchange and the tray is in danger of running dry. Usually, dual-flow trays have no drainpipe which connects them to the next tray. Of course, every dual-flow tray is flush with the column walls. With decreasing
25 column loading, dual-flow trays run dry. A typical feature of hydraulically sealed cross-flow trays is that they cannot become empty when the column is switched off, apart from the tiny emptying hole (its cross section is usually more than 200 times smaller than the total cross section of the passages) which each
30 cross-flow tray has for expediency, i.e., even at low column loadings, hydraulically sealed cross-flow trays have backed-up reflux liquid and are in no danger of running dry. This is because, in contrast to dual-flow trays, the passages of hydraulically sealed cross-flow trays are chimneyless holes.

35

Rather, each passage opens into a chimney which prevents running dry. Vapor-deflecting hoods (bubble caps) which dip into the backed-up tray liquid are mounted above the chimney. Frequently, the vapor-deflecting hoods are slotted or serrated at their edges
40 (i.e. they have transport slots). The vapor stream ascending through the passage is deflected by the vapor-deflecting hoods and flows parallel to the tray, i.e. transversely to the column, into the backed-up liquid. The vapor bubbles emerging from adjacent bubble caps strike one another and form an effervescent
45 layer. Drainpipes and drain segments which leave the trays, as a rule alternately on the left or right, control the liquid level of the trays - with assistance from weirs - and feed the reflux

to the tray underneath. It is important for the hydraulically sealing effect that the drainpipes or drain segments of the upper tray dip into the backed-up liquid of the tray underneath. Preferably, small weirs are present. Bubble caps adjustable in height permit adaptation to the flow conditions and adjustment of the depths of immersion in the event of irregularities during production, so that all bubble caps of the tray have uniform gas flow. Guide plates mounted on the tray guide the liquid, if required, along prescribed paths and provide relative flows between vapor and liquid which are advantageous with respect to the tray efficiency.

Depending on the design and arrangement of the bubble caps, a distinction is made between, for example, round bubble trays (passage, chimney and bubble cap are round), Thormann trays (passage, chimney and bubble cap are rectangular and the trays are arranged one behind the other, the longer edge of the rectangle being at right angles to the liquid flow) and tunnel trays (like Thormann trays except that the longer edge of the rectangle is aligned parallel to the liquid flow).

Typically, the acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C_3 precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis over solid catalysts has the following composition:

from 1 to 30% by weight of acrylic acid,
from 0.05 to 10% by weight of molecular oxygen,
from 1 to 30% by weight of water,
< 5% by weight of acetic acid,
< 3% by weight of propionic acid,
< 1% by weight of maleic acid and/or maleic anhydride,
< 2% by weight of acrolein,
< 1% by weight of formaldehyde,
< 1% by weight of furfural,
< 0.5% by weight of benzaldehyde and
< 1% by weight of propene,
the remaining amount comprising inert gases, e.g.
nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane or propane.

The gas-phase oxidation itself can be carried out as described in the prior art. Starting from propane, the gas-phase oxidation can be carried out, for example, in two successive oxidation stages, as described in EP-A 700714 and in EP-A 700893. However, the

gas-phase oxidations cited in DE-A 19 740 253 and in DE-A 19 740 252 can of course also be used.

As a rule, the temperature of the product gas mixture leaving the
5 gas-phase oxidation is from 150 to 350°C, frequently from 200 to 300°C. In a quench system 1, the hot product gas mixture is expediently cooled to a temperature of from 100 to 180°C, initially by direct cooling, before it is fed, for the fractional condensation, to the lowermost section of the separation column
10 to be used according to the invention. The operating pressure prevailing in the column is as a rule from 0.5 to 5, frequently from 0.5 to 3, in many cases from 0.5 to 2, bar.

The quench apparatuses 1 used may be any of the apparatuses known
15 for this purpose in the prior art (e.g. spray scrubbers, venturi scrubbers, bubble columns or other apparatuses having sprayed surfaces), venturi scrubbers or spray coolers preferably being used.

20 For example, bottom liquid from the novel fractional condensation may be used as quench liquid 1. During the quench, unvaporized quench liquid 1 is expediently circulated, if necessary via a heat exchanger providing indirect cooling. Some of the circulated quench liquid is expediently removed continuously as a
25 high-boiler purge. If required, the acrylic acid oligomers contained in the purge and formed by Michael Addition in a reversible manner can be cleaved by the action of elevated temperatures (from 130 to 250°C) and, if required, with the addition of acidic or basic cleavage catalysts at reduced
30 pressure to give acrylic acid. The acrylic acid escaping in vapor form is expediently condensed and is recycled to the circulation of the quench liquid 1.

The point at which the quenched product gas mixture of the
35 catalytic gas-phase oxidation is passed into the separation column to be used according to the invention is expediently located below the lowermost dual-flow tray. In principle, the fractional condensation can be effected inside the column in a manner known per se by indirect cooling and/or heating. However,
40 it is expedient to effect the fractional condensation as follows.

A part of the substances which form and/or condense while the quench product gas mixture is ascending and are more sparingly volatile than acrylic acid is removed via a first collecting tray
45 mounted above the feedpoint and below the lowermost dual-flow tray. Some of the high-boiler fraction removed can be mixed with bottom liquid removed from the column and then used as such as

quench liquid 1. The remaining portion of the removed high-boiler fraction is cooled or heated in an indirect heat exchanger and recycled to the column above the first collecting tray but below a second collecting tray, mounted in the lower column half. The
5 crude acrylic acid, which usually has a purity of $\geq 95\%$ by weight, is removed via the second collecting tray in the side take-off as a medium-boiler fraction. Expediently, the crude acrylic acid is fed to other stages for further purification by distillation and/or crystallization, and at least a part of the bottom liquids
10 and/or mother liquors obtained in the distillations and/or crystallizations is recycled to the column below the second, but above the first, collecting tray. Alternatively, the recycling of the bottom liquids and/or mother liquors can also be effected in such a way that they are divided into two part-streams, one of
15 which is recycled to the column below the second, but above the first, collecting tray and the other above the second collecting tray. The last-mentioned of the two part-streams will as a rule be up to 35% by weight, based on the total recycle. Essentially water and components more sparingly volatile than water are
20 condensed from the low-boiler gas stream escaping at the top of the column, expediently by direct cooling in a space free of baffles or containing baffles, by means of a second quench liquid (referred to as quench liquid 2 in this document for differentiation). The condensate obtained is referred to as
25 dilute acid solution. Some of the dilute acid solution is expediently recycled to the top of the column to increase the separation efficiency there. A further part of the dilute acid solution is expediently removed and disposed of (for example incinerated) and the remaining part of the dilute acid solution
30 is usually cooled indirectly in an external heat exchanger and used as quench liquid 2.

Those components of the low-boiler stream which are more readily volatile than water are usually taken off essentially in gaseous
35 form and, if required, recycled as diluent gas to the gas-phase oxidation.

Alternatively, the quench in dilute acid solution can be integrated in the column for the fractional condensation. In this
40 case aqueous reflux liquid is removed via a further collecting tray in the upper part of the column, cooled indirectly in a heat exchanger and, apart from the purge fraction to be disposed of, recycled partly to the top of the column and partly below the collecting tray. Any exit gas to be recycled to the gas-phase
45 oxidation leaves the column at its top in this case.

In the novel process, the dual-flow trays in the separation column should expediently extend at least to the side take-off for the crude acrylic acid. In the novel process, however, the dual-flow trays in the separation column preferably extend

5 approximately to that cross section in the separation column from which the acrylic acid contents of the reflux liquid, towards the top of the column, $\leq 20\%$ by weight, based on the weight of the reflux liquid. The number of dual-flow trays for the novel separation process is as a rule from 5 to 60, preferably from 20
10 to 40. The opening ratio of the dual-flow trays is furthermore expediently from 10 to 25%, preferably from 12 to 20%. The dual-flow trays to be used according to the invention usually have, as passages, circular holes whose diameters are usually from 5 to 50 mm, frequently from 10 to 20 mm. From bottom to top
15 in the separation column, frequently the hole diameters are decreased and/or the number of holes reduced. It is useful if the number of dual-flow trays used for the novel process corresponds to from about 8 to 20, frequently from about 10 to 15, theoretical plates.

20

The number of hydraulically sealed cross-flow trays following the dual-flow trays is as a rule from 5 to 60, frequently from 15 to 40. Expediently, these trays have transport slots for better forced transport of the liquid via the tray. The opening ratio of
25 the cross-flow trays to be used according to the invention is as a rule from 5 to 25%, frequently from 10 to 20% (the opening ratio expresses the passage cross sections as a percentage of the total cross section). As a rule, the number of hydraulically sealed cross-flow trays for the novel process is such that it
30 corresponds to from about 10 to 30, frequently from about 15 to 25, theoretical plates. Thormann trays are preferably used for the novel process. If the quench in dilute acid solution is integrated in the column for the fractional condensation, in principle all baffle types known from rectification technology
35 are suitable as baffles having separation activity for the novel process for this region of the separation column (acrylic acid content of the reflux liquid, from bottom to top, is as a rule $\leq 10\%$ by weight), i.e. both cross-flow and countercurrent trays, but also dumped packings and stacked packings, can be used in
40 this region of the separation column. The preferred embodiment comprises cross-flow trays designed as valve trays. Valve trays have, for example, holes having plate, ballast or lifting valves (floating flaps) which have a limited stroke and adapt the size of the opening for the passage of vapors to the respective column
45 loading. The ascending vapor stream is deflected, flows parallel to the tray into the backed-up reflux liquid and forms an effervescent layer. Weir-containing drainpipes feed the reflux

from tray to tray. The vapor velocity must not fall below a design-related lower loading limit, otherwise the tray liquid flows away.

- 5 The inhibition of polymerization in the novel process can be carried out essentially as described in DE-A 19909923. Thus, it can be carried out, for example, by adding, at the top of the condensation column, phenothiazine or a mixture of an N-oxyl radical and a benzene compound which has two substituents bonded
10 via heteroatoms to the aromatic ring and at least one mobile hydrogen.

- In a more advantageous form of the inhibition of polymerization, said inhibition is carried out exclusively by means of N-oxyl
15 radicals (for example those stated in EP-A 765 956). These are compounds which have at least one -N-O· group.

- N-oxyl radicals preferred according to the invention are the pyrrolidin-1-oxyl types and the piperidin-1-oxyl types. Examples
20 are 4,4',4"-tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)phosphite, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-OH-TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-oxo-TEMPO), 4-dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl,
25 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 4-ethanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl and 3-amino-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl. The N-oxyl inhibitors are preferably used in the form of from 0.1 to 2%
30 strength by weight solutions in water and/or in dilute acid solution. The aqueous N-oxyl inhibitor solution is expediently added in the upper fourth of the condensation column and/or in the quench using dilute acid solution. The aqueous solution may contain only one N-oxyl radical or a mixture of N-oxyl radicals.
35 The addition of an aqueous solution which contains exclusively 4-OH-TEMPO as a polymerization inhibitor is sufficient to achieve adequate inhibition.

- The added amount of the N-oxyl inhibitors to be used is
40 expediently such that the high-boiler fraction and bottom liquid removed from the column contain from 1 to 1000 ppm by weight, based on the weight of the high-boiler fraction, of the N-oxyl inhibitors. Since the high-boiler fraction and bottom liquid removed from the column serve as quench liquid 1, the quench
45 system 1 is automatically costabilized. If required, the quench system 1 can be costabilized by adding a phenothiazine compound. Suitable phenothiazine compounds are, for example, phenothiazine

(PTZ) itself, bis(α -methylbenzyl)phenothiazine, 3,7-dioctylphenothiazine and bis(α -dimethylbenzyl)phenothiazine, among which phenothiazine is preferred. The latter applies in particular when 4-OH-TEMPO is concomitantly used or exclusively
5 used for stabilizing the condensation column. Such an addition of phenothiazine may amount to from 1 to 500 ppm by weight, based on the weight of the quench liquid 1. Such an addition of phenothiazine compound is expediently effected in solution in acrylic acid, preferably in solution in crude acrylic acid
10 removed via the side take-off (typically from 0.1 to 2% strength by weight).

The amount of N-oxyl radicals required for inhibiting polymerization can be reduced by carrying out less demanding
15 stabilization of the dilute acid solution, i.e. stabilization of the quench system 2, alternatively or in combination with an aqueous solution of at least one benzene compound which has two substituents bonded to the aromatic ring via heteroatoms and at least one mobile hydrogen (for example, those stated in EP-A 765
20 856), e.g. a phenol compound (typically from 0.1 to 2% strength by weight solution). Suitable phenol compounds of this type are, for example, hydroquinone or methoquinone (p-methoxyphenyl = MEHQ), among which the latter is preferred. This applies in particular when exclusively 4-OH-TEMPO is used in the top region
25 of the column and the quench system is costabilized with PTZ. As a rule, from 1 to 500 ppm by weight, based on the weight of the dilute acid solution, of at least one phenol compound is used for such inhibition of the dilute acid solution.

30 An alternative inhibition of polymerization comprises adding an aqueous solution of MEHQ at the top of the condensation column and likewise carrying out the inhibition of the dilute acid solution by adding a solution of MEHQ in water and/or in dilute acid solution. In addition, a solution of PTZ in acrylic acid
35 (e.g. crude acrylic acid) is added in the middle part of the condensation column and, if required, in the quench of the product gas mixture (quench 1).

As stated above, the quench system 1 is automatically
40 costabilized through the stabilization of the condensation column and can be costabilized, if required, by adding phenothiazine and/or methoquinone.

The inhibition of polymerization achieved in the quench liquid 1
45 is as a rule also sufficient, in the case of a cleavage integrated in the novel process, to ensure adequate stability of the purged quench liquid to undesired free radical polymer

10

formation. On the other hand, in the condensation of the acrylic acid-containing vapors escaping in gaseous form during the cleavage, the condenser surfaces are expediently additionally inhibited (the inhibitors contained in the quench liquid 1 cannot
5 as a rule also evaporate). This inhibition of polymerization on the condenser surfaces is advantageously carried out using the same polymerization inhibitors as those used and/or recommended for inhibiting the condensation column.

- 10 If, for example, exclusively 4-OH-TEMPO is used for stabilizing the condensation column and the quench in dilute acid solution, it is expedient to stabilize the condenser surfaces also exclusively with 4-OH-TEMPO, expediently dissolved in crude acrylic acid. However, the condenser surfaces can of course also
15 be costabilized or exclusively stabilized by means of PTZ, MEHQ and/or hydroquinone.

As a rule, integrated cleavage is carried out at ≤ 1 bar and from 130 to 250°C.

20

- The pressure for the cleavage is advantageously from 25 to 600, preferably from 100 to 300, mbar. The cleavage temperature is expediently from 140 to 230°C, preferably from 160 to 200°C. If the cleavage is carried out continuously (the novel process is
25 preferably effected continuously), the residence time in the cleavage reactor should be from about 0.5 to 3 hours. The cleavage to be integrated according to the invention can be carried out in a simple manner in a heatable stirred reactor. As described in US-A 57 33 075 and in DE-A 41 01 879 the cleavage of
30 the acrylic acid oligomers contained in the purged quench system 1 can be carried out without adding specific acidic or basic cleavage catalysts. However, the cleavage is advantageously carried out in the presence of cleavage catalysts. Suitable such catalysts are, for example, dodecylbenzenesulfonic acid,
35 p-toluenesulfonic acid, sulfuric acid or the solid acidic catalysts of JP-A 3-178949.

- Particularly in the case of inhibition of polymerization by means of N-oxyl radicals, especially if 4-OH-TEMPO is used as the sole
40 polymerization inhibitor or as a costabilizer of the quench system 1, it is expedient to carry out the cleavage by adding an inorganic salt, the addition of which to an aqueous solution of a strong Brönsted acid shifts the pH of the aqueous solution toward the alkaline, as recommended, for example, by DE-C 2407236. The
45 amount of basic cleavage catalyst to be added is as a rule from 0.1 to 5% by weight, based on the amount of purged quench liquid 1 to be subjected to the cleavage. Examples of cleavage catalysts

11

suitable according to the invention are KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, LiOH, Li_2CO_3 and $CaCO_3$, i.e. suitable cleavage catalysts are in particular the alkali metal and/or alkaline earth metal salts of weak inorganic or organic Brönsted acids, e.g. phosphoric acid, boric acid, carbonic acid, formic acid or acetic acid.

In other words, alkali metal and/or alkaline earth metal phosphates, borates, carbonates, bicarbonates, formates and acetates are therefore particularly suitable as cleavage catalysts.

The cleavage catalysts are preferably chosen so that they are soluble in the purged quench liquid 1 under the cleavage conditions. According to US-A 4293347 the presence of dialkyl phthalates also has an advantageous effect on the relevant cleavage.

In the novel process, the sparingly volatile residue remaining in the cleavage reactor is regularly disposed of, for example incinerated.

At this point, it should also be stated that, if required, an inert organic liquid which has a boiling point higher than that of acrylic acid and keeps the quench liquid 1 fluid can be added to the quench liquid 1. Particularly suitable high-boiling inert organic liquids of this type are those which are recommended in DE-A 21 36 396 and in DE-A 43 08 087. These are essentially liquids whose boiling point at atmospheric pressure is above 160°C. Examples are ethylhexanoic acid, N-methylpyrrolidone, middle oil fractions from paraffin distillation, diphenyl ether, biphenyl or mixtures of the abovementioned liquids, for example a mixture of from 70 to 75% by weight of diphenyl ether and from 25 to 30% by weight of diphenyl. It is advantageous to use a mixture consisting of from 70 to 75% by weight of diphenyl ether and from 25 to 30% by weight of diphenyl and, based on this mixture, from 0.1 to 25% by weight of o-dimethyl phthalate.

In the abovementioned case, at least a portion of the inert organic liquid present is coevaporated during the cleavage. If a portion of the organic liquid remains in the cleavage residue, the latter can be subjected to a working-up in which the solvent present is separated off, for example by distillation, and is recycled to the quench 1. The remaining high boilers are disposed of.

12

The quench apparatuses 1 used may be any of the apparatuses known for this purpose in the prior art (e.g. spray scrubbers, venturi scrubbers, bubble columns or other apparatuses having sprayed surfaces), venturi scrubbers or spray coolers preferably being
5 used according to the invention.

All conventional heat exchangers are suitable for indirect cooling or heating of the quench liquid 1. Tube-bundle heat exchangers, plate-type heat exchangers and air coolers are
10 preferred. The temperature of the quench liquid 1 after leaving the heat exchanger is usually from 70 to 200°C, frequently from 100 to 150°C. Suitable cooling media are air in the case of the corresponding air cooler and cooling liquids, in particular water, in the case of the other cooling apparatuses. The crude
15 acrylic acid removed at the side take-off also contains, as a rule,

from 0.1 to 2% by weight of acetic acid,
from 0.5 to 5% by weight of water,
20 from 0.05 to 1% by weight of low molecular weight aldehydes,
from 0.001 to 1% by weight of maleic acid and/or its
anhydride and
from 1 to 500 ppm by weight of a polymerization inhibitor,

25 based in each case on the weight of the crude acrylic acid. The temperature at the bottom of the column is typically from 90 to 130°C, whereas the top temperature is usually from 40 to 80°C, frequently from 50 to 70°C. The temperature at which the crude acrylic acid is removed is generally from 80 to 110°C. The
30 recycling temperature of the high boilers on entering the column is typically from 95 to 115°C. The temperature of the dilute acid solution on recycling to the column is as a rule from 25 to 35°C. In principle, the quench system 2 may be of the same form as the quench system 1. According to the invention, the crude acrylic
35 acid can of course also be removed via a plurality of collecting trays in succession at short intervals.

The crude acrylic acid removed as a medium-boiler fraction can be fed, for example, to a crystallization stage for further
40 purification. Here, as a rule, no solvent is added, in particular no organic solvent. The crystallization method to be used is not subject to any restrictions. The crystallization can be carried out continuously or batchwise, in one or more stages, to
virtually any purities. If required, water can be added to the
45 crude acrylic acid to be purified by crystallization, before the crystallization (up to 10% by weight or more, preferably up to 5% by weight, based on the amount of acrylic acid present). Such an

addition facilitates the removal of acetic acid contained as a byproduct in the crude acrylic acid, since said acetic acid is incorporated into the acrylic acid crystals to a lesser extent in the presence of water. Moreover, the presence of water reduces
5 the tendency to encrustation.

It is surprising that a crude acrylic acid suitable for esterification can be obtained from only a single crystallization stage. This crystallization stage is expediently carried out as a
10 suspension crystallization. An advantageously used crystallizer for this purpose is a trough in which wiped cooling plates (through the interior of which the cooling medium flows) are arranged such that they are suspended one behind the other. Formation of layer crystallization is suppressed by the wiping of
15 the cooling plates. The crude acrylic acid is fed (pumped or conveyed with overflow control) continuously through the crystallizer from back to front. The one-phase crude acrylic acid thickens to give a two-phase suspension containing acrylic acid crystals as solid phase. A crystallizer particularly suitable in
20 this respect is a crystallizer from GMF Gouda (Netherlands) of the cooling disk crystallizer type. The crystals formed are expediently isolated from the abovementioned suspension by means of a centrifuge (for example one from Siebtechnik, of the SHS reciprocating centrifuge type with a conical screen drum) and, if
25 required, washed with crude acrylic acid already further purified and/or subjected to sweating, which is described below. The isolation and washing of the suspension crystals can, however, also advantageously be carried out in a scrubber column as described, for example, in EP-A 97405, US-A 3872009, EP-A 98637,
30 EP-A 305316, EP-A 105524 and WO 84/00118. The crystals are then usually introduced into a container which advantageously already contains an amount of molten acrylic acid crystals purified in a corresponding manner. If required, this molten acrylic acid contains added polymerization inhibitor (e.g. MEHQ, PTZ or
35 4-hydroxy-TEMPO). As a rule, however, the inhibitor residue remaining in the crystals is sufficient for ensuring adequate inhibition. The acrylic acid crystals obtained are then melted by indirect heating. The acrylic acid melt thus obtainable usually has a purity of $\geq 98\%$ by weight and can be marketed directly as
40 acrylic acid suitable for esterification.

Instead of suspension crystallization, it is also possible to use layer crystallization, for example falling-film crystallization, as described, for example, in EP-A 616 998, for obtaining pure
45 acrylic acid. For example, water/methanol, water/ethanol and

water/ethylene glycol mixtures are suitable as liquid cooling media/heating media.

To obtain particularly high purities ("pure acrylic acid") the crystallization is expediently carried out as a fractional crystallization. In fractional crystallization, all the stages which produce crystals which are purer than the melt fed in are usually referred to as purification stages. All the other stages are referred to as hot stripping stages. Multistage processes are expediently operated according to the countercurrent principle, in which, after the crystallization in each stage, the crystals are isolated from the mother liquor and these crystals are fed to the respective stage with the next highest purity, while the crystallization residue is fed to the respective stage with the next lowest purity.

The temperature of the solution during the crystallization is advantageously from +5 to +14°C, in particular from +8 to +12°C. The solids content in the crystallizer is advantageously from 0 to 80 g of solid/100 g total mass. In the suspension crystallization, the solids content is preferably from 15 to 35 g of solid/100 g total mass, and in the layer crystallization it is preferably from 50 to 80 g of solid/100 g total mass.

In one possible embodiment of the invention, the crystallization is carried out by cooling apparatus walls and/or by vaporizing the solution under reduced pressure. In the crystallization by cooling, the heat is removed via scraped-surface coolers which are connected to a stirred kettle or a container without a stirrer. Here, the circulation of the crystal suspension is ensured by means of a pump. It is also possible to remove the heat via the wall of a stirred kettle having a stirrer passing close to the wall. A further embodiment in the case of the crystallization by cooling is the use of cooling disk crystallizers, as manufactured, for example, by Gouda (Netherlands). In a further suitable variant of the crystallization by cooling, the heat is removed via conventional heat exchangers (preferably tube-bundle or plate-type heat exchangers). In contrast to scraped-surface coolers, stirred kettles having stirrers passing close to the wall or cooling disk crystallizers, these apparatuses have no means for avoiding crystal layers on the heat-transfer surfaces. If a state in which the heat transmission resistance assumes to a high value owing to crystal layer formation is reached during operation, switching to a second apparatus occurs. During the operating time of the second apparatus, the first apparatus is regenerated (preferably by melting off the crystal layer or flushing the apparatus with

molten crystals). If too high a heat transmission resistance is reached in the second apparatus, switching back to the first apparatus occurs, etc. This variant can also be operated with more than two apparatuses alternately. Moreover, the

5 crystallization can be effected by conventional vaporization of the solution under reduced pressure. In a further embodiment of the invention, the crystallization is carried out in apparatuses in which the crystals grow on cooled surfaces in the crystallization apparatus, i.e. are fixed in the apparatus (for

10 example, layer crystallization method (cf. for example EP-A 616998) from Sulzer Chemtech (Switzerland) or static crystallization method (cf. for example FR-A 2668946) from BEFS PROKEM (France)).

15 As stated above, the acrylic acid crystals obtained are isolated from the remaining mother liquor. In the case of the layer crystallization or of the static crystallization, the separation of the crystals from the mother liquor can be effected in the crystallization or apparatus itself since the crystals are fixed

20 in the apparatus and the mother liquor can be removed by allowing it to run out of the apparatus. The crystals are removed from the crystallization apparatus by melting the crystals and then allowing the melt to run out. In the case of suspension crystallization, all known solid-liquid separation methods are

25 suitable. In a preferred embodiment of the invention, the crystals can be isolated from the mother liquor by filtration and/or centrifuging. Advantageously, the filtration or centrifuging is preceded by preliminary thickening of the suspension, for example by hydrocyclone(s). All known centrifuges

30 which operate batchwise or continuously are suitable for the centrifuging. Reciprocating centrifuges which can be operated in one or more stages are most advantageous. Scroll-conveyor centrifuges or helical-conveyor centrifuges (decanter) are also suitable. Filtration is advantageously carried out by means of

35 suction filters which are operated batchwise or continuously, with or without a stirrer, or by means of belt filters. In general, the filtration can be carried out under super atmospheric or reduced pressure.

40 During and/or after the solid-liquid separation, further process steps for increasing the purity of the crystals or of the crystal cake can be provided. In a particularly advantageous embodiment of the invention, the isolation of the crystals from the mother liquor is followed by one-stage or multistage washing and/or

45 sweating of the crystals or of the crystal cake. During the washing, the amount of wash liquid is suitably from 0 to 500, preferably from 30 to 200, g of wash liquid/100 g of crystals.

16

The wash liquid used is not subject to any restrictions. Advantageously, however, washing is effected with pure product, i.e. with a liquid which contains acrylic acid whose purity is the same as or higher than that of the crystal cake to be washed.

- 5 In addition, washing with water is also possible. Washing can be carried out in apparatuses customary for this purpose.

- Scrubber columns (for example from Niro Process Technology B.V. in s'Hertogenbusch (NL)) or those having hydraulic bed transport
10 (for example from TNO in Apeldoorn (NL)), in which the removal of the mother liquor and the washing are carried out in one apparatus, centrifuges which can be operated in one or more stages or suction filters or belt filters are advantageously used. The washing can be carried out on centrifuges or belt
15 filters in one or more stages. Here, the wash liquid can be fed to the crystal cake countercurrent.

Sweating is local melting of contaminated regions.

- Advantageously, the amount of sweating is from 0 to 80,
20 preferably from 5 to 35, g of molten crystal/100 g of crystals prior to sweating. The sweating is particularly preferably carried out on centrifuges or belt filters and in crystallizers in which the crystals are fixed in the crystallizer (e.g. layer crystallizers). Carrying out a combination of washing and
25 sweating in one apparatus may also be suitable.

- After the solid-liquid separation and any further washing and/or sweating, the acrylic acid crystals constitute the purified acid from the process. The purity of the crystals obtained amounts as
30 a rule to from 97 to 99.99% by weight or more of acrylic acid, in particular from 98.5 to 99.9% by weight of acrylic acid. The crystals prepared by the process contain only very small amounts of impurities, such as acetic acid, propionic acid and/or diacrylic acid.

- 35 In summary, it may once again be stated that, according to the invention, the crystallization can be realized in principle as a suspension crystallization and/or as a layer crystallization (the crystals which separate out remain fixed in the crystallizer). A
40 suitable crystallization by the latter method is, for example, falling-film crystallization (for example as described in EP-A 616 998), crystallization in a tube with flow through the full cross section (for example according to DE-A 2606364) or static crystallization.

In the suspension crystallization, the cooling can be realized directly (for example evaporation under reduced pressure) and/or indirectly by means of cooled surfaces. Suitable crystallizers for such a suspension crystallization are stirred kettles having
5 stirrers passing close to the wall, scraped-surface coolers and cooling disk crystallizers from Gouda, and circulation crystallization with heat exchangers without an apparatus for avoiding this layer formation is also suitable.

10 If desired, the purified acid can be esterified by known methods or further purified by known methods.

To increase the yield of acrylic acid, very generally the mother liquor remaining at the end of the crystallization is at least
15 partly recycled, as described at the outset, to the separation column. According to the invention, the proportion of recycled mother liquor is from > 0 to 100, preferably from 80 to 100, % by weight, based on the amount of said mother liquor obtained. The recycling of the polymerization inhibitor separated off during
20 the crystallization is ensured simultaneously with the recycling of the mother liquor. This ensures completely satisfactory inhibition of polymerization with the minimal use of polymerization inhibitors.

25 According to the invention, molecular oxygen or an inert gas stream containing molecular oxygen can, if required, be passed through the separation column in addition to the product mixture and together therewith. This reinforces the effect of the added polymerization inhibitors.

30 Of course, the process, this process being for the preparation of methacrylic acid, equivalent to the process described, can be inhibited and operated in a manner corresponding to that described here.

35 Possible starting compounds for the gas-phase oxidation are isobutene, methyl tert-butyl ether, isobutane, isobutyric acid, tert-butanol, isobutyraldehyde and methacrolein. Otherwise, the statements made in DE-A 19740253 and DE-A 19740252 are applicable
40 in this context.

As described, the inhibition of polymerization in the novel process can also be effected by adding an aqueous MEHQ solution at the top of the column and adding a solution of PTZ in acrylic
45 acid in the middle part of the column. The quench in dilute acid

solution is then likewise stabilized by means of aqueous MEHQ solution.

Examples

5

Example 1

(the reference symbols used in this example relate to the figure attached to this document)

- 10 A product gas mixture (1) having a temperature of 270°C and the following composition was obtained from a gas-phase oxidation under heterogeneous catalysis:
- 11.5% by weight of acrylic acid,
 - 15 0.3% by weight of acetic acid,
 - 30 ppm by weight of propionic acid,
 - 0.09% by weight of maleic anhydride,
 - 0.01% by weight of acrolein,
 - 0.1% by weight of formaldehyde,
 - 20 30 ppm by weight of furfural,
 - 0.001% by weight of benzaldehyde,
 - 0.3% by weight of propene,
 - 3.4% by weight of oxygen,
 - 5.3% by weight of water and
 - 25 1.7% by weight of carbon oxides, the remaining amount comprising N₂.

- The product gas mixture (3600 g/h) was cooled to 136°C in a spray cooler (2). The spray liquid used comprised 750 g/h (7) of a
- 30 total of 7000 g/h of high-boiler fraction (6) removed from the separation column (3) via the collecting tray (5) (at 100°C) (bottom liquid 4 did not occur). The spray liquid was circulated via the tube-bundle heat exchanger (8) operated with thermal oil. 40 g/h of high boilers were removed (9) continuously from the
- 35 circulation.

The product gas mixture cooled to 136°C was fed (10) to the separation column below the collecting tray (5).

- 40 The column was a tray column with, as seen from bottom to top, first 25 dual-flow trays and then 50 bubble trays (1 bubble cap per tray). The tray diameter was 49 mm. The dual-flow trays had 6 holes per tray. The hole diameter of the first five dual-flow trays was 9.5 mm. The subsequent 10 trays had a hole diameter of
- 45 9 mm and the hole diameter of the last 5 dual-flow trays was 8.7 mm. The tray above tray 15 was in the form of a further

19

collecting tray (11). 1800 g/h of a crude acrylic acid (12) having a temperature of 97°C and containing

	acrylic acid	97.3% by weight
5	acetic acid	0.8% by weight
	propionic acid	600 ppm by weight
	furfural	700 ppm by weight
	maleic anhydride	40 ppm by weight
	benzaldehyde	200 ppm by weight
10	water	1.3% by weight

were taken off via said collecting tray and fed to a suspension crystallizer (13). A part (6250 g/h) of the high-boiler fraction (14) removed was heated to 105°C in a tube-bundle heat exchanger
 15 operated with thermal oil and was recycled (16) to the column at the 5th tray.

The crystallizer was a stirred container (3 l interval volume) with a helical ribbon impeller. The heat of crystallization was
 20 removed via the double jacket of the container. The equilibrium temperature of the solution was 9.7°C. The suspension produced in the crystallization (solids content about 25% by weight) was separated batchwise into crystals and mother liquor in a centrifuge at 2000 rpm (centrifuge diameter 300 mm) and in a
 25 centrifuging time of 3 minutes. The crystals were then washed with molten (previously washed) crystals (80 g) for 20 seconds at 2000 rpm. The mother liquor, together with the wash liquid, was recycled (28) to the separation column at the 15th tray.

30 Analysis of the crystals (370 g/h) gave the following contents:

	acrylic acid	99.5% by weight
	acetic acid	0.2% by weight
	propionic acid	200 ppm by weight
35	maleic anhydride	20 ppm by weight
	furfural	20 ppm by weight
	benzaldehyde	5 ppm by weight
	water	0.06% by weight

40 A gaseous mixture (17) was removed at the top of the column and subjected to partial condensation in the spray cooler (18). 480 g/h of the resulting dilute acid solution were recycled (26) to the top of the column at 30°C. 220 g/h of the dilute acid solution were removed continuously (the dilute acid solution
 45 contained 3% by weight of acrylic acid and 2.6% by weight of acetic acid). 90 g/h of the dilute acid solution removed were mixed with MEHQ (22) and, as a 0.5% strength by weight aqueous

20

stabiliser solution (21), together with the remainder of the dilute acid solution (23), cooled to 18°C via the water-cooled tube-bundle heat exchanger (24) and used as spray liquid (25). Another part of the dilute acid solution removed was used to
5 prepare a 0.5% strength by weight aqueous solution of 4-hydroxy-TEMPO, which was fed (27) in an amount of 18 g/h at a temperature [lacuna] to the separation column at the 75th tray.

The separation apparatus described was operated for 40 days
10 without significant polymer formation.

Comparative example 1

(the reference symbols used in this example relate to the figure attached to this document)

15

A product gas mixture (1) at 270°C and having the following composition was obtained from a gas-phase oxidation under heterogeneous catalysis:

20 11.5% by weight of acrylic acid,
0.3% by weight of acetic acid,
30 ppm by weight of propionic acid,
0.09% by weight of maleic anhydride,
0.1% by weight of acrolein,

25 0.1% by weight of formaldehyde,
30 ppm by weight of furfural,
0.01% by weight of benzaldehyde,
0.3% by weight of propene,
3.4% by weight of oxygen,

30 5.3% by weight of water and
1.7% by weight of carbon oxides, the remaining amount comprising N₂.

The product gas mixture (3600 g/h) was cooled to 136°C in a spray
35 cooler (2). The spray liquid used comprised 750 g/h (7) of a total of 7000 g/h of high-boiler fraction (6) removed from the separation column (3) via the collecting tray (5) (at 100°C) (bottom liquid 4 was not concomitantly used). The spray liquid was circulated via the tube-bundle heat exchanger (8) operated
40 with thermal oil. 40 g/h of high boiler were removed (9) continuously from the circulation.

The product gas mixture cooled to 136°C was fed (10) to the separation column below the collecting tray (5).

45

21

The column was a tray column with 75 dual-flow trays. The tray above tray 15 was in the form of a further collecting tray (11). 1620 g/h of a crude acrylic acid (12) having a temperature of 92°C and containing

5	acrylic acid	96.6% by weight
	acetic acid	1.9% by weight
	propionic acid	430 ppm by weight
	furfural	470 ppm by weight
10	maleic anhydride	40 ppm by weight
	benzaldehyde	300 ppm by weight
	water	1.2% by weight

were taken off via said collecting tray and fed to a suspension
15 crystallizer (13). A part (7400 g/h) of the high-boiler fraction (14) removed was heated to 100°C in a tube-bundle heat exchanger operated with thermal oil and was recycled (16) to the column at the 5th tray.

20 The crystallizer was a stirred container (3 l internal volume) with a helical ribbon impeller. The crystallization heat was removed via the double jacket of the container. The equilibrium temperature of the solution was 9.7°C. The suspension produced in the crystallization (solids content about 22% by weight) was
25 separated batchwise into crystals and mother liquor in a centrifuge at 2000 rpm (centrifuge diameter 300 mm) and in a centrifuging time of 3 minutes. The crystals (360 g/h) were then washed with molten (previously washed) crystals (80 g) for 20 seconds at 2000 rpm. The mother liquor, together with the wash
30 liquid, was recycled (28) to the separation column at the 15th tray.

Analysis of the crystals (330 g/h) gave the following contents:

35	acrylic acid	99.0% by weight
	acetic acid	0.5% by weight
	propionic acid	160 ppm by weight
	maleic anhydride	20 ppm by weight
	furfural	60 ppm by weight
40	benzaldehyde	30 ppm by weight
	water	0.25% by weight

A gaseous mixture (17) was removed at the top of the column and subjected to partial condensation in the spray cooler (18).
45 690 g/h of the resulting dilute acid solution were recycled (26) to the top of the column at 30°C. 270 g/h of the dilute acid solution were removed continuously (the dilute acid solution

22

contained 7.9% by weight of acrylic acid and 0.84% by weight of acetic acid). 90 g/h of the dilute acid solution removed were mixed with MEHQ (22) and, as a 0.5% strength by weight aqueous stabiliser solution (21), together with the remainder of the dilute acid solution (23), cooled to 18°C via the water-cooled tube-bundle heat exchanger (24) and used as spray liquid (25). Another part of the dilute acid solution removed was used to prepare a 0.5% strength by weight aqueous solution of 4-hydroxy-TEMPO, which was fed (27) in an amount of 18 g/h at a temperature to the 75th tray of the separation column.

Comparative example 2

The procedure was as in comparative example 1. However, the column for the fractional condensation was a tray column with 75 bubble trays. After 26 days, it was necessary to stop operation of the separation apparatus described, owing to blockage by polymer.

20

25

30

35

40

45

We claim:

1. A process for the fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C_3 precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis in a separation column containing hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity, wherein the separation column used is one which contains, from bottom to top, first dual-flow trays and then hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity.
2. A separation column which contains, from bottom to top, first dual-flow trays and then hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity.

Fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C₃ precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis

5

Abstract

In a process for the fractional condensation of an acrylic acid-containing product gas mixture of a gas-phase partial oxidation of C₃ precursors of acrylic acid with molecular oxygen under heterogeneous catalysis, the separation column used contains both dual-flow trays and hydraulically sealed cross-flow trays as baffles having separation activity.

15

20

25

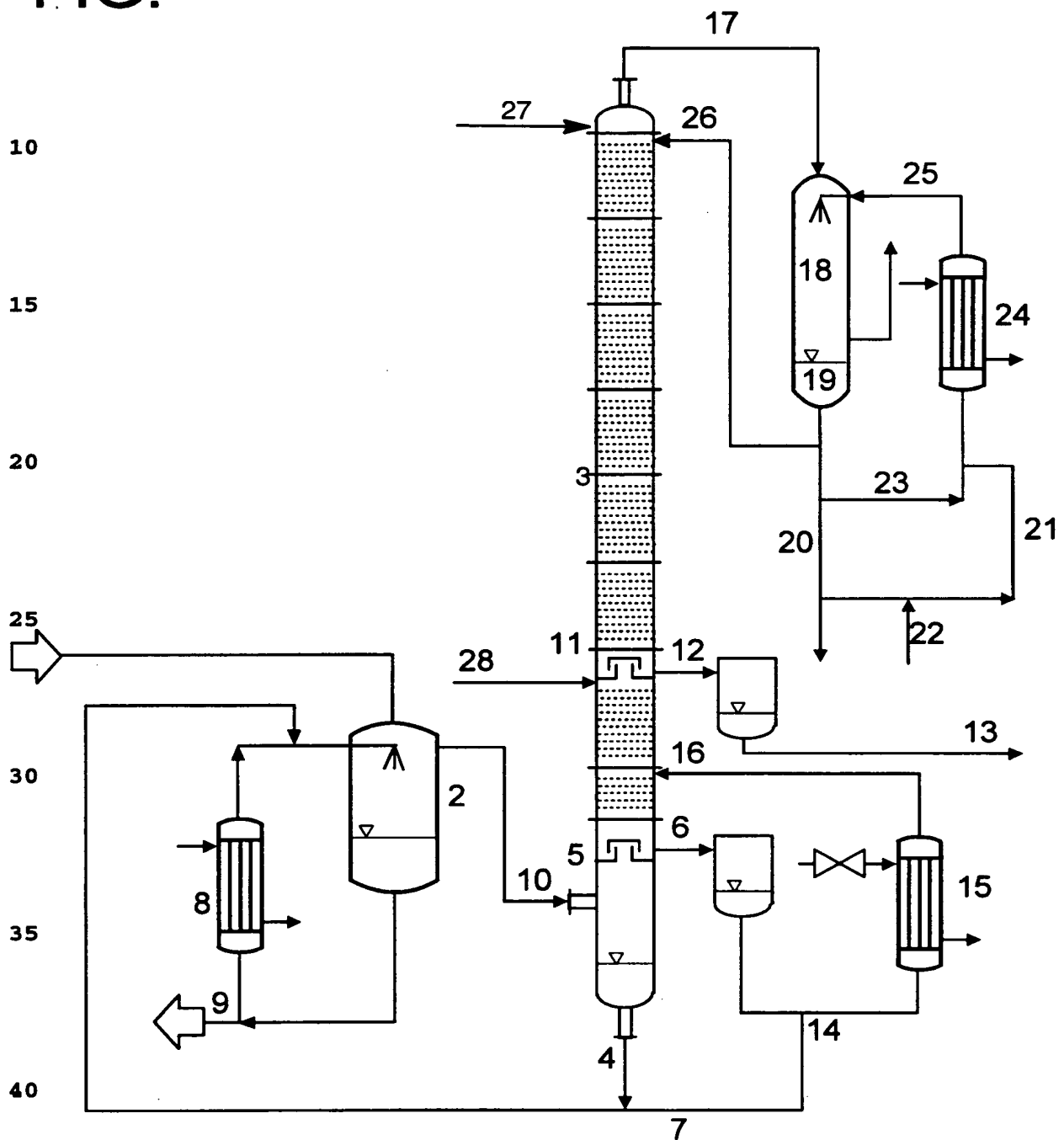
30

35

40

45

FIG.



Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der fraktionierten Kondensation eines Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in einer hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthaltenden Trennkolonne.

Acrylsäure ist ein bedeutendes Zwischenprodukt, das beispielsweise im Rahmen der Herstellung von Polymerisatdispersionen Verwendung findet.

Unter anderem ist Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhältlich. Unter dem Begriff "C₃-Vorläufer" von Acrylsäure werden dabei solche chemischen Verbindungen zusammengefaßt, die formal durch Reduktion von Acrylsäure erhältlich sind. Bekannte C₃-Vorläufer von Acrylsäure sind z. B. Propan, Propen und Acrolein. Aber auch Verbindungen wie Propionaldehyd oder Propionsäure sind zu den C₃-Vorläufern zu zählen. Von ihnen ausgehend handelt es sich bei der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff wenigstens teilweise um eine oxidative Dehydrierung.

Bei den erfindungsrelevanten heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidationen werden die genannten C₃-Vorläufer der Acrylsäure, in der Regel mit inerten Gasen wie z. B. Stickstoff, CO, CO₂, und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit molekularem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische Mischoxidakatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch umgewandelt.

Aus der DE-A 197 40 252, dem DE-A 197 40 253, der DE-A 198 33 049, der DE-A 198 14 375, der DE-A 198 14 421 und der DE-A 198 14 449 ist bekannt, daß aus Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemischen von heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidationen von C₃-Vorläufern der Acrylsäure eine Grundabtrennung der im Produktgasgemisch enthaltenen Acrylsäure dadurch möglich ist, daß man das Produktgasgemisch, gegebenenfalls nach direkter und/oder indirekter Vorkühlung, in einer mit trennwirksamen Einbauten versehenen Trennkolonne in sich selbst aufsteigend einer fraktionierten Kondensation unterwirft und die Acrylsäure über einen Seitenabzug der Trennkolonne als Rohacrylsäure entnimmt. Der Begriff Rohacrylsäure bringt dabei zum Ausdruck, daß es sich bei der über den Seitenabzug entnommenen Acrylsäure um kein reines Produkt, sondern um ein Gemisch handelt, das neben Acrylsäure (in der Regel $\geq 95\%$ des Gemischgewichtes) noch typische Nebenprodukte der Gasphasenoxidation (z. B. Wasser, niedere Aldehyde, Essigsäure, Propionsäure etc.) enthält.

Gegenüber den sonstigen bekannten Verfahren zur Grundabtrennung einer Rohacrylsäure aus den Produktgasgemischen von heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidationen von C₃-Vorläufern der Acrylsäure, die üblicherweise durch Aufnahme der Acrylsäure in ein geeignetes Absorptionsmittel und nachfolgende Entfernung des Absorptionsmittels über destillative Trennverfahren erfolgen, ist das vorstehend skizzierte Verfahren der fraktionierten Kondensation dadurch gekennzeichnet, daß es bei Zugabe von Polymerisationsinhibitoren in einem geringeren Umfang unerwünschte Polymerisatbildung bedingt.

Als trennwirksame Einbauten in den zur fraktionierten Kondensation des Produktgasgemisches der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure heranzuziehenden Trennkolonnen empfehlen die vorgenannten Schriften des Standes der Technik insbesondere Packungen, Füllkörper und/oder Böden, vorzugsweise Glockenböden, Siebböden, Ventülböden und/oder Dual-Flow-Böden. In den Ausführungsbeispielen werden ausschließlich Trennkolonnen verwendet, die entweder nur Glockenböden (hydraulisch abdichtende Querstromböden) oder nur Dual-Flow Böden als trennwirksame Einbauten enthalten. Nachteilig an den Empfehlungen des Standes der Technik ist, daß Packungen und Füllkörper unerwünschte Polymerisatbildung einerseits fördern und andererseits beim Auftreten von unerwünschter Polymerisatbildung vergleichsweise rasch ihre Durchgängigkeit verlieren. Von Nachteil ist ferner, daß bei alleiniger Verwendung von Dual-Flow-Böden als trennwirksame Einbauten die Trennleistung der Kolonne nicht voll zu befriedigen vermag. Bei einer alleinigen Verwendung von Glockenböden verliert die Trennkolonne ihre Durchgängigkeit ebenfalls nach nicht voll befriedigenden Standzeiten infolge Polymerisatbildung.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren der fraktionierten Kondensation eines Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in einer hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthaltenden Trennkolonne zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der genannten Verfahren des Standes der Technik mindert.

Demgemäß wurde ein Verfahren der fraktionierten Kondensation eines Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in einer hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthaltenden Trennkolonne gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Trennkolonne eine solche verwendet wird, die von unten nach oben zunächst Dual-Flow-Böden und im Anschluß daran hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthält.

Unter Dual-Flow-Böden werden in dieser Schrift Platten mit einfachen Durchtrittsstellen (Löcher, Schlitze etc.) verstanden. Das in der Kolonne aufsteigende Gas und die in der Kolonne absteigende Rücklaufflüssigkeit treten entgegengesetzt strömend durch die gleichen Durchtrittsstellen. Der Querschnitt der Durchtrittsstellen wird in an sich bekannter Weise der Belastung der Kolonne angepaßt. Ist er zu klein, strömt das aufsteigende Gas mit so hoher Geschwindigkeit durch die Durchtrittsstellen, daß die in der Kolonne absteigende Rücklaufflüssigkeit im wesentlichen ohne Trennwirkung mitgerissen wird. Ist der Querschnitt der Durchtrittsstellen zu groß, bewegen sich aufsteigendes Gas und absteigender Rücklauf im wesentlichen ohne Austausch aneinander vorbei und der Boden läuft Gefahr trocken zu laufen.

Üblicherweise weisen Dual-Flow-Böden kein Ablaufrohr auf, das sie mit dem nächsten Boden verbindet. Selbstredend schließt jeder Dual-Flow Boden bündig mit den Kolonnenwänden ab. Mit abnehmender Belastung der Kolonne laufen Dual-Flow Böden trocken. Hydraulisch abgedichtete Querstromböden sind dadurch charakterisiert, daß sie beim Abschalten der Kolonne nicht leerlaufen können, sieht man einmal von der winzigen Leerlaufbohrung (ihr Querschnitt ist normalerweise mehr als 200 mal kleiner als der Gesamtquerschnitt der Durchtrittsstellen) ab, die jeder Querstromboden aus Zweckmäßigkeitsgründen aufweist. D. h., auch bei geringen Kolonnenbelastungen weisen hydraulisch abgedichtete Querstromböden gestaute Rücklaufflüssigkeit auf und laufen keine Gefahr, trocken zu laufen. Dies ist da-

durch bedingt, daß es sich bei den Durchtrittsstellen von hydraulisch abgedichteten Querstromböden nicht wie bei den Dual-Flow Böden um kaminlose Bohrungen handelt.

Vielmehr mündet jede Durchtrittsstelle in einen Kamin, der ein Trockenlaufen unterbindet. Über dem Kamin sind Dampfumlenkhauben (Glocken) angebracht, die in die gestaute Bodenflüssigkeit eintauchen. Häufig sind die Dampfumlenkhauben an ihren Rändern geschlitzt oder gezackt (d. h., sie weisen Treibschlitze auf). Der durch die Durchtrittsstelle aufsteigende Dampfstrom erfährt durch die Dampfumlenkhauben eine Ablenkung und strömt parallel zum Boden, d. h., quer zur Kolonne, in die gestaute Flüssigkeit. Die aus benachbarten Glocken austretenden Dampfblasen treffen aufeinander und bilden eine Sprudelschicht aus. Ablaufrohre bzw. -segmente, die, in der Regel abwechselnd links oder rechts, die Böden verlassen, regeln – von Wehren unterstützt – den Flüssigkeitsstand der Böden und führen den Rücklauf dem darunterliegenden Boden zu. Für die hydraulisch abdichtende Wirkung ist wesentlich, daß die Ablaufrohre bzw. -segmente des oberen Bodens in die gestaute Flüssigkeit des darunter liegenden Bodens tauchen. Vorzugsweise sind keine Zulaufwehre vorhanden. In der Höhe einstellbare Glocken gestatten ein Anpassen an die Strömungsverhältnisse und den Ausgleich der Eintauchtiefen bei Herstellungsungleichmäßigkeiten, so daß alle Glocken des Bodens gleichmäßig gasen. Auf dem Boden angebrachte Leitbleche leiten bei Bedarf die Flüssigkeit in vorgeschriebenen Bahnen und schaffen für den Bodenwirkungsgrad günstige relative Strömungen zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Je nach Gestalt und Anordnung der Glocken unterscheidet man z. B. Rundglockenböden (Durchtrittsstelle, Kamin und Glocke sind rund), Thormann Böden (Durchtrittsstelle, Kamin und Glocke sind rechteckig, die Böden sind hintereinander angeordnet, wobei die längere Rechteckkante senkrecht zur Flüssigkeitsströmung weist) und Tunnel Böden (wie Thormann Böden, die längere Rechteckkante ist jedoch parallel zur Flüssigkeitsströmung ausgerichtet).

In typischer Weise ist das Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren wie folgt zusammengesetzt:

1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure,
0,05 bis 10 Gew.-% molekularer Sauerstoff,
1 bis 30 Gew.-% Wasser,
< 5 Gew.-% Essigsäure,
< 3 Gew.-% Propionsäure,
< 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder Maleinsäure-Anhydrid,
< 2 Gew.-% Acrolein,
< 1 Gew.-% Formaldehyd,
< 1 Gew.-% Furfural,
< 0,5 Gew.-% Benzaldehyd,
< 1 Gew.-% Propen und als

Restmenge inerte Gase wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan oder Propan.

Die Gasphasenoxidation selbst kann wie im Stand der Technik beschrieben durchgeführt werden. Ausgehend von Propan kann die Gasphasenoxidation z. B. in zwei aufeinanderfolgenden Oxidationsstufen durchgeführt werden, wie sie in der EP-A 700714 und in der EP-A 700893 beschrieben sind. Selbstverständlich können aber auch die in der DE-A 197 40 253 sowie in der DE-A 197 40 252 zitierten Gasphasenoxidationen zur Anwendung kommen.

In der Regel beträgt die Temperatur des die Gasphasenoxidation verlassenden Produktgasgemisches 150 bis

350°C, häufig 200 bis 300°C. In einem Quenchsystem 1 wird das heiße Produktgasgemisch zweckmäßigerweise zunächst durch direkte Kühlung auf eine Temperatur von 100 bis 180°C abgekühlt, bevor es zum Zweck der fraktionierten Kondensation in den untersten Abschnitt der erfindungsgemäß zu verwendenden Trennkolonne geführt wird. Der in der Kolonne herrschende Betriebsdruck beträgt in der Regel 0,5 bis 5 bar, häufig 0,5 bis 3 bar und vielfach 0,5 bis 2 bar.

Als Quenchvorrichtung 1 können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z. B. Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturi-Wäscher oder Sprühkühler verwendet werden.

Als Quenchflüssigkeit 1 kann z. B. Sumpfflüssigkeit aus der erfindungsgemäßen fraktionierten Kondensation verwendet werden. Zweckmäßigerweise wird beim Quenchen nicht verdampfte Quenchflüssigkeit 1, gegebenenfalls über einen indirekt kühlenden Wärmetauscher, im Kreis geführt. Ein Teil der im Kreis geführten Quenchflüssigkeit wird als Schwersiederauslaß in sinnvoller Weise kontinuierlich ausgeschleust. Bei Bedarf können die im Ausgeschleusten enthaltenen, durch Michael-Addition in reversibler Weise gebildeten Acrylsäureoligomere durch Einwirkung erhöhter Temperaturen (130 bis 250°C) und gegebenenfalls unter Zugabe saurer bzw. basischer Spaltkatalysatoren bei reduziertem Druck in Acrylsäure rückgespalten werden. Die dabei dampfförmig entweichende Acrylsäure wird in zweckmäßigerweise kondensiert und in den Kreislauf der Quenchflüssigkeit 1 rückgeführt.

Die Einleitstelle des gequerichten Produktgasgemisches der katalytischen Gasphasenoxidation in die erfindungsgemäß zu verwendende Trennkolonne befindet sich zweckmäßigerweise unterhalb des untersten Dual-Flow-Bodens. Prinzipiell kann die fraktionierte Kondensation innerhalb der Kolonne in an sich bekannter Weise durch indirekte Kühlung und/oder Erwärmung bewirkt werden. Es ist jedoch zweckmäßig die fraktionierte Kondensation wie folgt zu bewirken.

Über einen oberhalb der Einleitstelle und unterhalb des untersten Dual-Flow-Bodens angebrachten ersten Fangboden wird ein Teil der beim Aufsteigen des gequenchten Produktgasgemisches sich bildenden und/oder kondensierenden, schwerer als Acrylsäure flüchtigen, Substanzen entnommen.

Ein Teil der entnommenen Schwersiederfraktion kann im Gemisch mit der Kolonne entnommener Sumpfflüssigkeit als Quenchflüssigkeit 1 verwendet werden. Die dabei verbleibende Teilmenge der entnommenen Schwersiederfraktion wird in einem indirekten Wärmetauscher abgekühlt

oder erwärmt und oberhalb der ersten, aber unterhalb eines in der unteren Kolonnenhälfte angebrachten zweiten Fangbodens in die Kolonne rückgeführt. Über den zweiten Fangboden wird im Seitenabzug als Mittelsiederfraktion die Rohacrylsäure entnommen, die im Normalfall eine Reinheit

≥ 95 Gew.-% aufweist. Zweckmäßigerweise wird man die Rohacrylsäure weiteren destillativen und/oder kristallisativen Weiterreinigungsstufen zuführen und wenigstens einen Teil der im Rahmen der Destillationen und/oder Kristallisationen anfallenden Sumpfflüssigkeiten und/oder Mutterlaugen unterhalb des zweiten, aber oberhalb des ersten Fangbodens in die Kolonne rückführen. Alternativ dazu kann die Rückführung der Sumpfflüssigkeiten und/oder Mutterlaugen auch so erfolgen, daß sie in die zwei Teilströme aufgeteilt werden, von denen einer unterhalb des zweiten, aber oberhalb des ersten Fangbodens und der andere oberhalb des zweiten Fangbodens in die Kolonne rückgeführt wird.

Der letztgenannte der beiden Teilströme wird in der Regel, bezogen auf die Gesamtrückführung, bis zu 35 Gew.-% be-

tragen. Aus dem am Kopf der Kolonne entweichenden Leichtsiedergasstrom wird man zweckmäßig durch direkte Kühlung in einem an Einbauten freien oder Einbauten enthaltenden Raum mittels einer zweiten Quenchflüssigkeit (in dieser Schrift zum Zweck der Differenzierung als Quenchflüssigkeit 2 bezeichnet) im wesentlichen Wasser sowie schwerer als Wasser flüchtige Bestandteile auskondensieren. Das dabei gewonnene Kondensat wird als Sauerwasser bezeichnet. Einen Teil des Sauerwassers wird man in sinnvoller Weise zur Erhöhung der Trennleistung am Kopf der Kolonne in selbige rückführen. Ein weiterer Teil des Sauerwassers wird zweckmäßigerweise ausgeschleust und entsorgt (z. B. verbrannt) und der verbleibende Teil des Sauerwassers wird üblicherweise in einem externen Wärmetauscher indirekt abgekühlt und als Quenchflüssigkeit 2 verwendet.

Leichter als Wasser flüchtige Bestandteile des Leichtsiederstroms werden normalerweise im wesentlichen gasförmig abgezogen und gegebenenfalls als Verdünnungsgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt.

Alternativ kann man den Sauerwasserquench in die Kolonne für die fraktionierte Kondensation integrieren. In diesem Fall wird über einen weiteren Fangboden im oberen Teil der Kolonne wäßrige Rücklaufflüssigkeit entnommen, in einem Wärmetauscher indirekt gekühlt und bis auf den zu entsorgenden Auslaßanteil teilweise am Kopf der Kolonne und teilweise unterhalb des Fangbodens rückgeführt. Das gegebenenfalls in die Gasphasenoxidation rückzuführende Abgas verläßt die Kolonne in diesem Fall an deren Kopf.

Zweckmäßigerweise sollten sich beim erfindungsgemäßen Verfahren die Dual-Flow-Böden in der Trennkolonne wenigstens bis zum Seitenabzug der Rohacrylsäure erstrecken. Vorzugsweise erstrecken sich die Dual-Flow-Böden beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Trennkolonne aber in etwa bis zu dem Querschnitt in der Trennkolonne, von dem ab die Acrylsäuregehalte der Rücklaufflüssigkeit zum Kolonnenkopf hin betrachtet ≤ 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Rücklaufflüssigkeit, betragen. Die Anzahl an Dual-Flow-Böden beträgt für das erfindungsgemäße Trennverfahren in der Regel 5 bis 60, bevorzugt 20 bis 40. Das Öffnungsverhältnis der Dual-Flow-Böden liegt ferner zweckmäßig bei 10 bis 25%, bevorzugt bei 12 bis 20%. Als Durchtrittstellen weisen die erfindungsgemäß einzusetzenden Dual-Flow-Böden üblicherweise kreisrunde Löcher auf, deren Lochdurchmesser normalerweise 5 bis 50 mm, häufig 10 bis 20 mm betragen. Häufig wird man in der Trennkolonne von unten nach oben die Lochdurchmesser verjüngen und/oder die Anzahl der Löcher vermindern. Sinnvoll ist es, wenn die Anzahl der eingesetzten Dual-Flow-Böden für das erfindungsgemäße Verfahren etwa 8 bis 20, häufig etwa 10 bis 15 theoretischen Trennstufen entspricht.

Die Anzahl der sich an die Dual-Flow-Böden anschließenden hydraulisch abgedichteten Querstromböden wird in der Regel 5 bis 60, häufig 15 bis 40 betragen. Zweckmäßigerweise weisen diese Böden Treibschlitze zur besseren Zwangsführung der Flüssigkeit über den Boden auf. Das Öffnungsverhältnis der erfindungsgemäß zu verwendenden Querstromböden wird in der Regel 5 bis 25%, häufig 10 bis 20% betragen (das Öffnungsverhältnis gibt den prozentualen Anteil der Durchtrittsquerschnitte am Gesamtquerschnitt wieder). In der Regel wird die Anzahl der hydraulisch abgedichteten Querstromböden für das erfindungsgemäße Verfahren so bemessen, daß sie etwa 10 bis 30, häufig ca. 15 bis 25 theoretischen Trennstufen entspricht. Vorzugsweise werden für das erfindungsgemäße Verfahren Thormann-Böden verwendet. Wird der Sauerwasserquench in die Kolonne für die fraktionierte Kondensation integriert, so kommen für diesen Bereich der Trennkolonne (Acrylsäure-

gehalt der Rücklaufflüssigkeit von unten nach oben betrachtet in der Regel ≤ 10 Gew.-%) als trennwirksame Einbauten für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell alle aus der Rektifikationstechnik bekannten Einbauten-Typen in Betracht. D. h., es können in diesem Bereich der Trennkolonne sowohl Quer- als auch Gegenstromböden, aber auch Füllkörper und strukturierte Packungen verwendet werden. Die bevorzugte Ausführungsform sind als Ventilböden ausgeführte Querstromböden. Ventilböden besitzen z. B. Bodenbohrungen mit hubbegrenzten Teller-, Ballast- oder Hebeventilen (Schwimmklappen), die die Größe der Dampfdurchtrittsöffnung der jeweiligen Kolonnenbelastung anpassen. Der aufsteigende Dampfstrom wird abgelenkt, strömt parallel zum Boden in die gestaute Rücklaufflüssigkeit und bildet eine Sprudelschicht aus. Bewehrte Ablaufrohre führen den Rücklauf von Boden zu Boden. Die Dampfgeschwindigkeit darf eine konstruktionsbedingte untere Belastungsgrenze nicht unterschreiten, sonst fließt die Bodenflüssigkeit ab.

Die Polymerisationsinhibierung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im wesentlichen wie in der DE-A 199 09 923 beschrieben durchgeführt werden. D. h., sie kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß am Kopf der Kondensationskolonne Phenothiazin oder ein Gemisch aus einem N-Oxyl-Radikal und einer Benzolverbindung, die zwei über Heteroatome an den aromatischen Ringe gebundene Substituenten und wenigstens einen beweglichen Wasserstoff aufweist, zugesetzt wird.

Eine günstigere Form der Polymerisationsinhibierung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie ausschließlich mittels N-Oxyl-Radikalen (z. B. die in der EP-A 765 956 genannten) erfolgt. Das sind Verbindungen, die wenigstens eine Gruppe -N-O- aufweisen.

Erfindungsgemäß bevorzugte N-Oxyl-Radikale sind die Pyrrolidin-1-oxyl-Typen und die Piperidin-1-oxyl-Typen. Beispielsweise seien 4,4',4"-Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)phosphit, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-OH-TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-Oxo-TEMPO), 4-Dimethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 4-Ethanoxyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-1-oxyl und 3-Amino-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-oxyl. Die N-Oxyl-Inhibitoren werden vorzugsweise als 0,1 bis 2 gew.-%ige Lösungen in Wasser und/oder in Sauerwasser eingesetzt. Die Zugabe der wäßrigen N-Oxyl-Inhibitorlösung erfolgt zweckmäßigerweise im oberen Viertel der Kondensationskolonne und/oder in den Sauerwasserquench. Die wäßrige Lösung kann nur ein N-Oxyl-Radikal oder ein Gemisch von N-Oxyl-Radikalen enthalten. Eine ausreichende Inhibierung kann bereits durch Zugabe einer wäßrigen Lösung erzielt werden, die ausschließlich 4-OH-TEMPO als Polymerisationsinhibitor enthält.

Die Zugabemenge der einzusetzenden N-Oxyl-Inhibitoren wird in zweckmäßiger Weise so bemessen, daß die aus der Kolonne entnommene Schwertsiederfraktion und Sumpfflüssigkeit 1 bis 1000 Gew.-ppm, bezogen auf das Gewicht der Schwertsiederfraktion, an N-Oxyl-Inhibitoren enthält. Da die aus der Kolonne entnommene Schwertsiederfraktion und Sumpfflüssigkeit als Quenchflüssigkeit 1 dient, wird das Quenchsystem 1 automatisch mitstabilisiert. Bei Bedarf kann das Quenchsystem 1 durch Zusatz einer Phenothiazinverbindung co-stabilisiert werden. Als solche Phenothiazinverbindungen kommen beispielsweise Phenothiazin (PTZ) selbst, Bis-(α -methylbenzyl)phenothiazin, 3,7-Dioctylphenothiazin und Bis-(α -dimethylbenzyl)phenothiazin in Betracht, unter denen das Phenothiazin bevorzugt ist.

Letzteres gilt insbesondere dann, wenn 4-OH-TEMPO zur Stabilisierung der Kondensationskolonne mitverwendet oder ausschließlich verwendet wird. Ein solcher Phenothiazinzusatz kann, bezogen auf das Gewicht der Quenchflüssigkeit 1, 1 bis 500 Gew.-ppm betragen. Zweckmäßigerweise erfolgt ein solcher Zusatz einer Phenothiazinverbindung in Acrylsäure, vorzugsweise in über Seitenabzug entnommener Rohacrylsäure gelöst (typisch 0,1 bis 2 gew.-%ig).

Der zur Polymerisationsinhibierung erforderliche Bedarf an N-Oxyl-Radikalen läßt sich dadurch absenken, daß die weniger anspruchsvolle Sauerwasserstabilisierung, d. h., die Stabilisierung des Quenchsystems 2, ersatzweise oder in Kombination mit einer wäßrigen Lösung wenigstens einer Benzolverbindung, die zwei über Heteroatome an den aromatischen Ring gebundene Substituenten und wenigstens einen beweglichen Wasserstoff aufweist (z. B. die in der EP-A 765 856 genannten), z. B. einer Phenolverbindung, durchgeführt wird (typisch 0,1 bis 2 gew.-%ige Lösung). Als solche Phenolverbindungen kommen beispielsweise Hydrochinon oder Methochinon (p-Methoxyphenyl = MEHQ) in Betracht, unter denen letztere bevorzugt ist. Dies gilt insbesondere dann, wenn im Kopfbereich der Kolonne ausschließlich 4-OH-TEMPO eingesetzt und das Quenchsystem mit PTZ co-stabilisiert wird. In der Regel werden, bezogen auf das Gewicht des Sauerwassers, 1 bis 500 Gew.-ppm wenigstens einer Phenolverbindung für eine solche Sauerwasserinhibierung verwendet.

Eine alternative Polymerisationsinhibierung besteht darin, am Kopf der Kondensationskolonne eine wäßrige Lösung von MEHQ aufzugeben und die Sauerwasserinhibierung ebenfalls durch Zusatz einer Lösung von MEHQ in Wasser und/oder in Sauerwasser durchzuführen. Zusätzlich wird im Mittelteil der Kondensationskolonne sowie gegebenenfalls im Produktgasgemischquench (Quench 1) eine Lösung von PTZ in Acrylsäure (z. B. Rohacrylsäure) aufgegeben.

Wie bereits erwähnt, wird das Quenchsystem 1 über die Stabilisierung der Kondensationskolonne automatisch mitstabilisiert und kann bei Bedarf durch Zusatz von Phenothiazin und/oder Metochinon co-stabilisiert werden.

Die dabei erzielte Polymerisationsinhibierung der Quenchflüssigkeit 1 ist in der Regel auch ausreichend, um bei einer in das erfindungsgemäße Verfahren integrierten Rückspaltung eine ausreichende Stabilität des Auslaß der Quenchflüssigkeit gegen unerwünschte radikalische Polymerisatbildung zu gewährleisten. Hingegen werden bei der Kondensation der im Rahmen der Rückspaltung gasförmig entweichenden, Acrylsäure enthaltenden, Dämpfe die Kondensatoroberflächen zweckmäßigerweise extra inhibiert (die in der Quenchflüssigkeit 1 enthaltenen Inhibitoren verdampfen in der Regel nicht mit). Diese Polymerisationsinhibierung der Kondensatoroberflächen wird man mit Vorteil mit denselben Polymerisationsinhibitoren vornehmen, die auch zur Inhibierung der Kondensationskolonne verwendet und/oder empfohlen wurden.

Verwendet man zur Stabilisierung der Kondensationskolonne und des Sauerwasserquench z. B. ausschließlich 4-OH-TEMPO, so ist es sinnvoll, die Kondensatoroberflächen auch ausschließlich mit 4-OH-TEMPO, zweckmäßig in Rohacrylsäure gelöst, vorzunehmen. Selbstverständlich können die Kondensatoroberflächen aber auch mittels PTZ, MEHQ und/oder Hydrochinon co-stabilisiert oder ausschließlich stabilisiert werden.

In der Regel wird eine integrierte Rückspaltung bei einem Druck von ≤ 1 bar und bei einer Temperatur von 130 bis 250°C durchgeführt.

Mit Vorteil beträgt der Druck für die Rückspaltung 25 bis

600, vorzugsweise 100 bis 300 mbar. Die Rückspalttemperatur liegt zweckmäßigerweise bei 140 bis 230°C, vorzugsweise bei 160 bis 200°C. Wird die Rückspaltung kontinuierlich durchgeführt (das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt), so sollte die Verweilzeit im Rückspaltreaktor etwa 0,5 bis 3 h betragen. In einfacher Weise läßt sich die erfindungsgemäß zu integrierende Rückspaltung in einem beheizbaren Rührreaktor durchführen. Wie in der US-A 57 33 075 sowie in der DE-A 41 01 879 beschrieben, läßt sich die Rückspaltung der im Auslaß des Quenchsystems 1 enthaltenen Acrylsäureoligomere ohne Zusatz spezieller saurer oder basischer Spaltkatalysatoren durchführen. Mit Vorteil wird man die Rückspaltung jedoch im Beisein von Spaltkatalysatoren durchführen. Als solche kommen z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder die festen sauren Katalysatoren der JP-A 3-178949 in Betracht.

Insbesondere im Fall einer Polymerisationsinhibierung mittels N-Oxyl-Radikalen, vor allem wenn 4-OH-TEMPO als alleiniger Polymerisationsinhibitor oder als co-Stabilisator des Quenchsystems 1 verwendet wird, ist es zweckmäßig die Rückspaltung durch Zusatz eines anorganischen Salzes, dessen Zusatz zu einer wäßrigen Lösung einer starken Brönsted-Säure den pH-Wert der wäßrigen Lösung ins alkalische verschiebt, vorzunehmen, wie es z. B. die DE-C 24 07 236 empfiehlt. Bezogen auf die der Rückspaltung zu unterwerfende Menge an Auslaß der Quenchflüssigkeit 1 wird die zu zusetzende Menge an basischem Rückspaltkatalysator in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% betragen. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Rückspaltkatalysatoren sind KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, LiOH, Li_2CO_3 und $CaCO_3$. D. h., geeignete Rückspaltkatalysatoren sind insbesondere die Alkali- und/oder Erdalkalisalze von schwachen anorganischen oder organischen Brönstedsäuren wie z. B. Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

Mit anderen Worten eignen sich somit als Rückspaltkatalysatoren vor allem Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -borate, -carbonate, -hydrogencarbonate, -formiate und -acetate.

Vorzugsweise wird man die Rückspaltkatalysatoren so wählen, daß sie unter den Rückspaltbedingungen im Auslaß der Quenchflüssigkeit 1 löslich sind. Gemäß US-A 4293347 wirkt sich auch ein Beisein von Dialkylphthalaten vorteilhaft auf die relevante Rückspaltung aus.

Der im Spaltreaktor verbleibende schwerflüchtige Rückstand wird beim erfindungsgemäßen Verfahren regelmäßig seiner Entsorgung, z. B. seiner Verbrennung, zugeführt.

An dieser Stelle sei noch festgehalten, daß der Quenchflüssigkeit 1 bei Bedarf eine höher als Acrylsäure siedende inerte organische Flüssigkeit zugesetzt werden kann, die die Quenchflüssigkeit 1 fluid hält. Als solche hochsiedenden inerten organischen Flüssigkeiten kommen insbesondere alle diejenigen in Betracht, die in der DE-A 21 36 396 und in der DE-A 43 08 087 empfohlen werden. Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C liegt. Beispielhaft genannt seien Ethylhexansäure, N-Methylpyrrolidon, Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, Diphenylether, Diphenyl oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten wie z. B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Günstig ist die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat.

Im vorgenannten Fall wird bei der Rückspaltung wenigstens eine Teilmenge der mitverwendeten inerten organischen Flüssigkeit mitverdampfen. Verbleibt eine Teilmenge

der organischen Flüssigkeit im Spaltrückstand, kann selbiger einer Aufarbeitung zugeführt werden, in der das mitverwendete Lösungsmittel, z. B. destillativ, abgetrennt und in den Quench 1 rückgeführt wird. Die verbleibenden Schwesieder werden entsorgt.

Als Quenchvorrichtung 1 können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z. B. Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei erfindungsgemäß vorzugsweise Venturi-Wäscher oder Sprühkühler verwendet werden.

Zur indirekten Kühlung oder Erwärmung der Quenchflüssigkeit 1 eignen sich alle gängigen Wärmeüberträger oder Wärmetauscher. Als bevorzugt seien Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler genannt. Die Temperatur der Quenchflüssigkeit 1 beträgt nach Verlassen des Wärmetauschers normalerweise 70 bis 200°C, häufig 100 bis 150°C. Geeignete Kühlmedien sind Luft beim entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen. Die im Seitenabzug entnommene Rohacrylsäure enthält in der Regel noch

0,1 bis 2 Gew.-% Essigsäure,
0,5 bis 5 Gew.-% Wasser,
0,05 bis 1 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,
0,001 bis 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder deren Anhydrid sowie
1 bis 500 Gew.-ppm Polymerisationsinhibitor,

jeweils bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure. Die Temperatur im Sumpf der Kolonne liegt in typischer Weise bei 90 bis 130°C, wohingegen die Kopftemperatur normalerweise 40 bis 80, häufig 50 bis 70°C beträgt. Die Entnahmetemperatur der Rohacrylsäure liegt meist bei 80 bis 110°C. Die Rückföhrtemperatur der Schwesieder beträgt beim Eintritt in die Kolonne in typischer Weise 95 bis 115°C. Die Rückföhrtemperatur des Sauerwassers in die Kolonne liegt in der Regel bei 25 bis 35°C. Prinzipiell kann das Quenchsystem 2 wie das Quenchsystem 1 gestaltet werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß die Entnahme der Rohacrylsäure auch über mehrere in kurzen Abständen aufeinanderfolgende Fangböden vorgenommen werden.

Die als Mittelsiederfraktion entnommene Rohacrylsäure kann zum Zwecke der Weiterreinigung z. B. einer Kristallisation zugeführt werden. Hierbei wird in der Regel ohne Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels gearbeitet. Das zu verwendende Kristallisationsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig bis zu nahezu beliebigen Reinheitsgraden durchgeführt werden. Bei Bedarf kann der kristallisativ zu reinigenden Rohacrylsäure vorab einer Kristallisation Wasser zugesetzt werden (bezogen auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bis zu 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%). Ein solcher Zusatz erleichtert die Abtrennung von in der Rohacrylsäure als Nebenprodukt enthaltener Essigsäure, da diese im Beisein von Wasser in geringerem Ausmaß in die Acrylsäurekristalle eingebaut wird. Außerdem mindert ein Beisein von Wasser die Verkrustungsneigung.

Es überrascht, daß eine veresterungsgerechte Rohacrylsäure bereits durch eine einzige Kristallisationsstufe erzielt werden kann. Zweckmäßigerweise wird diese Kristallisationsstufe als Suspensionskristallisation ausgeführt. Als Kristaller wird dazu vorteilhaft ein Trog verwendet, in welchem gewischte Kühlplatten (die innerlich von einem Kühlme-

dium durchflossen werden) hintereinander hängend angeordnet sind. Durch das Wischen der Kühlplatten wird die Ausbildung einer Schichtkristallisation unterdrückt. Die Rohacrylsäure wird von hinten nach vorne kontinuierlich durch den Kristaller geführt (gepumpt oder überlaufgeregelt). Die einphasige Rohacrylsäure verdickt dabei zu einer zweiphasigen, Acrylsäurekristalle als feste Phase enthaltenden, Suspension. Ein diesbezüglich besonders geeigneter Kristaller ist ein Kristaller der Fa. GMF Gouda (Holland) vom Typ 5 Kùhlscheibenkristallisator (Cooling Disc Crystallizer). In zweckmäßiger Weise werden die gebildeten Kristalle aus der vorgenannten Suspension mittels einer Zentrifuge abgetrennt (z. B. eine solche der Fa. Siebtechnik, vom Typ 10 Schubzentrifuge SHS mit konischer Siebtrommel) und bei Bedarf mit bereits weiter gereinigter Rohacrylsäure gewaschen und/oder einem später beschriebenen Schwitzen unterworfen. Das Abtrennen und Waschen der Suspensionskristalle kann aber auch vorteilhaft in einer Waschkolonne durchgeführt werden, wie es z. B. in der EP-A 97405, US-A 3872009, EP-A 98637, EP-A 305316, EP-A 105524 und der WO 84/00118 beschrieben ist. Dann werden die Kristalle üblicherweise in einen Behälter gegeben, der vorteilhaft bereits eine Menge aufgeschmolzener, in entsprechender Weise gereinigter, Acrylsäurekristalle enthält. Bei Bedarf 25 enthält diese aufgeschmolzene Acrylsäure zusätzlichen Polymerisationsinhibitor zugesetzt (z. B. MEHQ, PTZ oder 4-Hydroxy-TEMPO). In der Regel genügt jedoch der in den Kristallen verbliebene Inhibitorrest, um eine ausreichende Inhibierung zu gewährleisten. Durch indirektes Erwärmen werden anschließend die gewonnenen Acrylsäurekristalle 30 aufgeschmolzen. Die so erhältliche Acrylsäureschmelze weist normalerweise eine Reinheit ≥ 98 Gew.-% auf und kann unmittelbar als veresterungsgerechte Acrylsäure vermarktet werden.

Anstelle einer Suspensionskristallisation kann auch eine Schichtkristallisation, z. B. eine Fallfilmkristallisation, angewendet werden, wie sie z. B. in der EP-A 616 998 zur Gewinnung von Reinacrylsäure beschrieben ist. Als flüssiger Kälte-/Wärmeträger kommen dabei z. B. Wasser/Methanol, 40 Wasser/Ethanol- und Wasser/Ethylenglycolmischungen in Betracht.

Zur Gewinnung besonders hoher Reinheitsgrade ("Reinacrylsäure") wird die Kristallisation zweckmäßigerweise als fraktionierte Kristallisation durchgeführt. Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen, die ein Kristalliat erzeugen, das reiner ist als die zugeführte Schmelze, Reinigungsstufen genannt. Alle anderen Stufen heißen Abtriebsstufen. Zweckmäßigerweise werden mehrstufige Verfahren nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristalliat 50 von der Mutterlauge abgetrennt und dieses Kristalliat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächstniedrigen Reinheitsgrad zugeführt wird. 55

Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Lösung während der Kristallisation zwischen +5 und +14°C, insbesondere zwischen +8°C und +12°C. Der Feststoffgehalt im Kristallisator liegt vorteilhafterweise zwischen 0 und 80 g Feststoff/100 g Gesamtmasse. Bei der Suspensionskristallisation beträgt der Feststoffgehalt vorzugsweise zwischen 15 und 35 g Feststoff/100 g Gesamtmasse und bei der Schichtkristallisation 50 bis 80 g Feststoff/100 g Gesamtmasse. 60

In einer möglichen Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Kristallisation durch Kühlung von Apparatewänden und/oder durch Verdampfung der Lösung im Vakuum. Bei der Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über Kratzkühler, die mit einem Rùhrkessel oder einem Behälter ohne

Rührwerk verbunden sind, abgeführt. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere Ausführungsform bei der Kühlungskristallisation ist die Verwendung von Kühlscheibenkristallern, wie sie z. B. von der Fa. Gouda (Holland) hergestellt werden. Bei einer weiteren geeigneten Variante zur Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel oder Plattenwärmeüberträger) abgeführt. Diese Apparate besitzen im Gegensatz zu Kratzkühlern, Rührkesseln mit wandgängigen Rührern oder Kühlkristallscheiben keine Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichten auf den Wärmeübertragenden Flächen. Wird im Betrieb ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Kristallschichtbildung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Apparat. Während der Betriebszeit des zweiten Apparats wird der erste Apparat regeneriert (vorzugsweise durch Abschmelzen der Kristallschicht oder Durchspülen des Apparats mit aufgeschmolzenen Kristallen). Wird im zweiten Apparat ein zu hoher Wärmedurchgangswiderstand erreicht, schaltet man wieder auf den ersten Apparat um usw. Diese Variante kann auch mit mehr als zwei Apparaten im Wechsel betrieben werden. Außerdem kann die Kristallisation durch eine herkömmliche Verdampfung der Lösung im Vakuum erfolgen. In einer weiteren Ausführung der Erfindung erfolgt die Kristallisation in Apparaten, in denen die Kristalle im Kristallisationsapparat an gekühlten Flächen aufwachsen, d. h. im Apparat fixiert sind (z. B. Schichtkristallisationsverfahren (vgl. z. B. EP-A 616998) der Fa. Sulzer Chemtech (Schweiz) oder statisches Kristallisationsverfahren, (vgl. z. B. FR-A 2668946) der Fa. BEFS PROKEM (Frankreich)).

Die erhaltenen Acrylsäurekristalle werden wie bereits erwähnt von der verbliebenen Mutterlauge abgetrennt. Für den Fall der Schichtkristallisation oder der statischen Kristallisation kann die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge im Kristallisationsapparat selbst erfolgen, da die Kristalle im Apparat fixiert sind und die Mutterlauge durch Abfließenlassen aus dem Apparat entfernt werden kann. Die Entfernung der Kristalle aus dem Kristallisationsapparat erfolgt durch Aufschmelzen der Kristalle und nachfolgendes Abfließenlassen der Schmelze. Für den Fall der Suspensionskristallisation eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Kristalle durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt. Vorteilhafterweise wird dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der Suspension, zum Beispiel durch Hydrozyklon(e), vorgeschaltet. Zum Zentrifugieren eignen sich alle bekannten Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. Am vorteilhaftesten werden Schubzentrifugen verwendet, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schneckensiebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter). Eine Filtration erfolgt vorteilhafterweise mittels Filternutschen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk, oder mittels Bandfilter betrieben werden. Allgemein kann das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen.

Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an. Beim

Waschen liegt die Waschflüssigkeitsmenge geeigneterweise zwischen 0 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat, vorzugsweise zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat. Die verwendete Waschflüssigkeit unterliegt keiner Einschränkung. Vorteilhafterweise wird jedoch mit Reinprodukt gewaschen, d. h. mit einer Flüssigkeit, die Acrylsäure enthält, deren Reinheit gleich oder höher ist als die des zu waschenden Kristallkuchens. Daneben ist auch eine Wäsche mit Wasser möglich. Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen.

Vorteilhafterweise werden Waschkolonnen (z. B. von der Fa. Niro Process Technology B. V., in s'Hertogenbusch (NL)) oder solche mit hydraulischem Betttransport (z. B. von der Firma TNO in Apeldoorn (NL)), in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet. Das Waschen kann auf Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

Beim Schwitzen handelt es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche. Vorteilhafterweise beträgt die Schwitzmenge zwischen 0 und 80 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat vor dem Schwitzen, vorzugsweise zwischen 5 und 35 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern sowie in Kristallern, in denen die Kristalle im Kristaller fixiert sind (z. B. Schichtkristaller). Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

Die Acrylsäurekristalle nach der Fest-Flüssig-Trennung und ggf. weiterem Waschen und/oder Schwitzen stellen die gereinigte Säure aus dem Verfahren dar. Die Reinheit der erhaltenen Kristalle beträgt in der Regel 97 bis 99,99 Gew.-% und mehr Acrylsäure, insbesondere 98,5 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure. Die nach dem Verfahren hergestellten Kristalle enthalten nurmehr ganz geringe Mengen an Verunreinigungen, wie Essigsäure, Propionsäure und/oder Diacrylsäure.

Zusammenfassend sei nochmals festgehalten, daß die Kristallisation erfindungsgemäß prinzipiell als Suspensionskristallisation und/oder als Schichtkristallisation (die abgeschiedenen Kristalle verbleiben im Kristaller fixiert) realisiert werden kann. Als letztere Kristallisationsmethode kommt z. B. die Fallfilmkristallisation (z. B. wie in EP-A 616 998 beschrieben), die Kristallisation im vordurchströmten Rohr (z. B. gemäß DE-A 26 06 364) oder eine statische Kristallisation in Betracht.

Bei der Suspensionskristallisation kann die Kühlung direkt (z. B. Verdampfung im Vakuum) und/oder indirekt mittels gekühlter Flächen redisiert werden. Als Kristaller kommen für eine solche Suspensionskristallisation in Betracht: Rührkessel mit wandgängigen Rührern, Kratzkühler, Kühlscheibenkristaller der Fa. Gouda, sowie Umlaufkristallisation mit Wärmeüberträgern ohne Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichtbildung.

Falls gewünscht, kann die gereinigte Säure nach bekannten Methoden verestert oder nach bekannten Methoden weiter gereinigt werden.

Zur Erhöhung der Ausbeute an Acrylsäure wird ganz generell die nach Beendigung der Kristallisation verbliebene Mutterlauge wenigstens teilweise, wie eingangs beschrieben, in die Trennkolonne rückgeführt. Der Anteil der rückgeführten Mutterlauge liegt, bezogen auf ihre anfallende Menge, erfindungsgemäß bei > 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise bei 80 bis 100 Gew.-%. Über die Rückführung der Mutterlauge wird gleichzeitig die Rückführung des bei der

Kristallisation abgetrennten Polymerisationsinhibitors gewährleistet. Dies garantiert eine voll befriedigende Polymerisationsinhibierung bei minimiertem Einsatz an Polymerisationsinhibitoren.

Bei Bedarf kann erfindungsgemäß zusätzlich zum Produktgemisch noch in begleitender Weise molekularer Sauerstoff oder ein molekularer Sauerstoff enthaltender Inertgasstrom durch die Trennkolonne geführt werden. Dies verstärkt die Wirkung der zugesetzten Polymerisationsinhibitoren.

In entsprechender Weise wie hier beschrieben, läßt sich selbstredend das zum beschriebenen Verfahren äquivalente Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure inhibieren und betreiben.

Mögliche Ausgangsverbindungen für die Gasphasenoxidation sind dabei Isobuten, Methyl-tert.butylether, Isobutan, Isobuttersäure, tert. Butanol, Isobutyraldehyd oder Methacrolein. Im übrigen gelten diesbezüglich die in der DE-A 197 40 253 und DE-A 197 40 252 gemachten Angaben.

Wie beschrieben, kann die Polymerisationsinhibierung beim erfindungsgemäßen Verfahren auch so vorgenommen werden, daß man am Kopf der Kolonne eine wäßrige MEHQ-Lösung aufgibt und in den Mittelteil der Kolonne eine Lösung von PTZ in Acrylsäure zusetzt. Der Sauerwasserquench wird dann ebenfalls mittels wäßriger MEHQ-Lösung stabilisiert.

Beispiele

Beispiel 1

(die in diesem Beispiel verwendeten Bezugsziffern beziehen sich auf die dieser Schrift beiliegende Figur)

Aus einer heterogenen katalysierten Gasphasenoxidation wurde ein eine Temperatur von 270°C aufweisendes Produktgasgemisch (1) der nachfolgenden Zusammensetzung erhalten:

11,5 Gew.-% Acrylsäure,
0,3 Gew.-% Essigsäure,
30 Gew.-ppm Propionsäure,
0,09 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
0,01 Gew.-% Acrolein,
0,1 Gew.-% Formaldehyd,
30 Gew.-ppm Furfural,
0,001 Gew.-% Benzaldehyd,
0,3 Gew.-% Propen, 3,4 Gew.-% Sauerstoff,
5,3 Gew.-% Wasser,
1,7 Gew.-% Kohlenoxide, und als Restmenge N₂.

Das Produktgasgemisch (3600 g/h) wurde in einem Sprühkühler (2) auf eine Temperatur von 136°C abgekühlt. Als Sprühflüssigkeit wurden 750 g/h (7) von insgesamt 7000 g/h über den Fangboden (5) (mit einer Temperatur von 100°C) aus der Trennkolonne (3) entnommener Schwesiedfraktion (6) verwendet (Sumpfflüssigkeit 4 trat nicht auf). Über den mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher (8) wurde die Sprühflüssigkeit im Kreis geführt. 40 g/h Schwesieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (9).

Das auf eine Temperatur von 136°C abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (5) der Trennkolonne zugeführt (10).

Die Kolonne war eine Bodenkolonne mit, von unten nach oben betrachtet, zunächst 25 Dual-Flow- und anschließend 50 Glockenböden (1 Glocke pro Boden). Der Bodendurchmesser betrug 49 mm. Die Dual-Flow-Böden wiesen 6 Löcher pro Boden auf. Der Lochdurchmesser der ersten fünf

Dual-Flow-Böden betrug 9,5 mm. Die darauffolgenden 10 Böden hatten einen Lochdurchmesser von 9 mm und der Lochdurchmesser der letzten 5 Dual-Flow-Böden betrug 8,7 mm. Der Boden oberhalb von Boden 15 war als weiterer Fangboden (11) gestaltet. Über ihm wurden 1800 g/h einer Temperatur von 97°C aufweisenden Rohacrylsäure (12) enthaltend

Acrylsäure 97,3 Gew.-%
Essigsäure 0,8 Gew.-%
Propionsäure 600 Gew.-ppm
Furfural 700 Gew.-ppm
Maleinsäureanhydrid 40 Gew.-ppm
Benzaldehyd 200 Gew.-ppm
Wasser 1,3 Gew.-%

abgezogen und einem Suspensionskristaller (13) zugeführt. Ein Teil (6250 g/h) der entnommenen Schwesiedfraktion (14) wurde in einem mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher auf 105°C erwärmt und auf den 5ten Boden in die Kolonne rückgeführt (16).

Der Kristaller war ein Rührbehälter (3 l Innenvolumen) mit Wendelrührer. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 9,7°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (Feststoffgehalt ca. 25 Gew.-%) wurde auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min (Zentrifugendurchmesser 300 mm) und einer Schleuderzeit von 3 min diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle wurden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschenem) Kristallinat (80 g) 20 sec lang bei 2000 U/min gewaschen. Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit auf den 15ten Boden in die Trennkolonne rückgeführt (28).

Die Analyse der Kristalle (370 g/h) ergab folgende Gehalte:

Acrylsäure 99,5 Gew.-%
Essigsäure 0,2 Gew.-%
Propionsäure 200 Gew.-ppm
Maleinsäureanhydrid 20 Gew.-ppm
Furfural 20 Gew.-ppm
Benzaldehyd 5 Gew.-ppm
Wasser 0,06 Gew.-%

Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch (17) entnommen und im Sprühkühler (18) einer Partialkondensation unterworfen. 480 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (26). 220 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen (das Sauerwasser enthielt 3 Gew.-% Acrylsäure und 2,6 Gew.-% Essigsäure). 90 g/h des entnommenen Sauerwassers wurden mit MEHQ (22) versetzt und als 0,5 gew.-%ige wässrige Stabilisatorlösung (21) gemeinsam mit der Restmenge des Sauerwassers (23) über den wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher (24) auf 18°C abgekühlt als Sprühflüssigkeit (25) verwendet. Mit einem anderen Teil des entnommenen Sauerwassers wurde eine 0,5 gew.-%ige wässrige Lösung von 4-Hydroxy-TEMPO hergestellt, die in einer Menge von 18 g/h mit einer Temperatur auf dem 75ten Boden der Trennkolonne zugeführt wurde (27).

Die beschriebene Trennvorrichtung konnte 40 Tage ohne nennenswerte Polymerisatbildung betrieben werden.

Vergleichsbeispiel 1

(die in diesem Beispiel verwendeten Bezugsziffern bezie-

hen sich auf die dieser Schrift beiliegenden Figur)

Aus einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation wurde ein eine Temperatur von 270°C aufweisendes Produktgasgemisch (1) der nachfolgenden Zusammensetzung erhalten:

11,5 Gew.-% Acrylsäure,
0,3 Gew.-% Essigsäure,
30 Gew. ppm Propionsäure,
0,09 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
0,1 Gew.-% Acrolein,
0,1 Gew.-% Formaldehyd,
30 Gew.-ppm Furfural,
0,01 Gew.-% Benzaldehyd,
0,3 Gew.-% Propen,
3,4 Gew.-% Sauerstoff,
5,3 Gew.-% Wasser,
1,7 Gew.-% Kohlenoxide, und als Restmenge N₂

Das Produktgasgemisch (3600 g/h) wurde in einem Sprühkühler (2) auf eine Temperatur von 136°C abgekühlt. Als Sprühflüssigkeit wurden 750 g/h (7) von insgesamt 7000 g/h über den Fangboden (5) (mit einer Temperatur von 100°C) aus der Trennkolonne (3) entnommener Schwersiederfraktion (6) verwendet (Sumpfflüssigkeit 4 wurde nicht mitverwendet). Über den mit Wärmeträgeröl betriebenen Rohrbündelwärmetauscher (8) wurde die Sprühflüssigkeit im Kreis geführt. 40 g/h Schwersieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (9).

Das auf eine Temperatur von 136°C abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (5) der Trennkolonne zugeführt (10).

Die Kolonne war eine Bodenkolonne mit 75 Dual-Flow-Böden. Der Boden oberhalb von Boden 15 war als weiterer Fangboden (11) gestaltet. Über ihm wurden 1620 g/h einer eine Temperatur von 92°C aufweisenden Rohacrylsäure (12) enthaltend

Acrylsäure 96,6 Gew.-%
Essigsäure 1,9 Gew.-%
Propionsäure 430 Gew.-ppm
Furfural 470 Gew.-ppm
Maleinsäureanhydrid 40 Gew.-ppm
Benzaldehyd 300 Gew.-ppm
Wasser 1,2 Gew.-%

abgezogen und einem Suspensionskristaller (13) zugeführt. Ein Teil (7400 g/h) der entnommenen Schwersiederfraktion (14) wurde in einem mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher auf 100°C erwärmt und auf den 5ten Boden in die Kolonne rückgeführt (16).

Der Kristaller war ein Rührbehälter (3 l Innenvolumen) mit Wendelrührer. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 9,7°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (Feststoffgehalt ca. 22 Gew.-%) wurde auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min (Zentrifugendurchmesser 300 mm) und einer Schleuderzeit von 3 min diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle (360 g/h) wurden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschenem) Kristallinat (80 g) 20 sec lang bei 2000 U/min gewaschen. Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit auf den 15ten Boden in die Trennkolonne rückgeführt (28).

Die Analyse der Kristalle (330 g/h) ergab folgende Gehalte:

Acrylsäure 99,0 Gew.-%

Essigsäure 0,5 Gew.-%
Propionsäure 160 Gew.-ppm
Maleinsäureanhydrid 20 Gew.-ppm
Furfural 60 Gew.-ppm
Benzaldehyd 30 Gew.-ppm
Wasser 0,25 Gew.-%

Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch (17) entnommen und im Sprühkühler (18) einer Partialkondensation unterworfen. 690 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (26). 270 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen (das Sauerwasser enthielt 7,9 Gew.-% Acrylsäure und 0,84 Gew.-% Essigsäure). 90 g/h des entnommenen Sauerwassers wurden mit MEHQ (22) versetzt und als 0,5 gew.-%ige wässrige Stabilisatorlösung (21) gemeinsam mit der Restmenge des Sauerwassers (23) über den wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher (24) auf 18°C abgekühlt als Sprühflüssigkeit (25) verwendet. Mit einem anderen Teil des entnommenen Sauerwassers wurde eine 0,5 gew.-%ige wässrige Lösung von 4-Hydroxy-TEMPO hergestellt, die in einer Menge von 18 g/h mit einer Temperatur auf dem 75ten Boden der Trennkolonne zugeführt wurde (27).

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 verfahren. Die Kolonne für die fraktionierte Kondensation war jedoch eine Bodenkolonne mit 75 Glockenböden. Nach 26 Tage mußte der Betrieb der beschriebenen Trennvorrichtung infolge Blockade durch Polymerisat unterbrochen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren der fraktionierten Kondensation eines Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in einer hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthaltenden Trennkolonne, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trennkolonne eine solche verwendet wird, die von unten nach oben zunächst Dual-Flow Böden und im Anschluß daran hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthält.

2. Trennkolonne, die als trennwirksame Einbauten von unten nach oben zunächst Dual-Flow Böden und im Anschluß daran hydraulisch abgedichtete Querstromböden enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

FIG.

